

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306516

(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 08-120441 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.05.1996 (72)Inventor : FUJITA YOJI

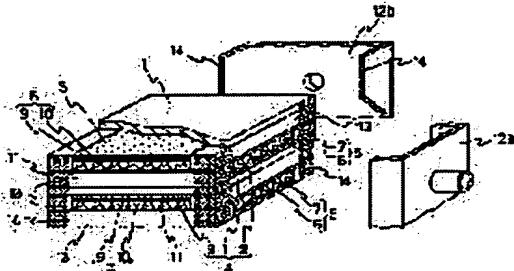
HOSOKAWA JUNICHI

## (54) FUSED CARBONATE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To retard the abnormal corrosion of a current collector on the oxidizing agent electrode side by specifying a member which is exposed to the atmosphere containing oxygen during the operation and whose surface is wet with fused electrolyte in a fused carbonate fuel cell.

SOLUTION: At least one of the members which are exposed to the atmosphere containing oxygen during the operation and whose surfaces are wet with a fused electrolyte is made of stainless steel whose chromium content is 23wt.% or less. As the electrolyte of an electrolyte matrix 1, a mixed fused carbonate in which 60-75 molar percent lithium carbonate is contained and 50 or more molar percent carbonate other than lithium carbonate is sodium carbonate is used. The corrosion of the member which is exposed to the atmosphere containing oxygen and whose surface is wet with an electrolyte is prevented, and performance is enhanced.



[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306516

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

F I  
H 0 1 M 8/02

技術表示箇所  
T  
E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平8-120441

(22)出願日

平成8年(1996)5月15日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 藤田 洋司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 細川 純一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)

(54)【発明の名称】 溶融炭酸塩型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 酸化剤電極側の金属部材の腐食を抑制し長寿命化が図られた溶融炭酸塩型燃料電池を提供すること。  
【解決手段】 酸素含有雰囲気に曝され電解質で漏れる部材がCr含量23%以下のステンレス鋼、電解質が炭酸リチウム60~75%を有し炭酸リチウム以外の炭酸塩の半分以上が炭酸ナトリウムの燃料電池、電解質が炭酸リチウム60%以下を有し炭酸リチウム以外の炭酸塩の半分以上が炭酸ナトリウム、酸化剤電極側集電板がCr含量23%以上のステンレス鋼の燃料電池、酸素含有雰囲気に曝され電解質で漏れる部材がCr含量23%以下のステンレス鋼、電解質が炭酸リチウム60%以下を有し480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気の酸素分圧が0.01atm以下の燃料電池、電解質で漏れる部材がCr含量23%以下のステンレス鋼、電解質が炭酸リチウム60%以下を有し480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気の炭酸ガス分圧が0.01atm以下の燃料電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる单セル、前記单セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記单セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が单セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60～75モル%を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩である溶融炭酸塩型燃料電池。

【請求項2】 酸化剤電極側集電板が、クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなるものである請求項1記載の溶融炭酸塩型燃料電池。

【請求項3】 電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる单セル、前記单セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記单セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が单セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩であり、酸化剤電極側集電板がクロム含量が23重量%以上であるステンレス鋼である溶融炭酸塩型燃料電池。

【請求項4】 電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる单セル、前記单セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記单セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が单セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480～570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の酸素分圧が0.01atm以下である溶融炭酸塩型燃料電池。

【請求項5】 電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる单セル、前記单セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設け

られ、前記单セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が单セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480～570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の炭酸ガス分圧が0.01atm以下である溶融炭酸塩型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発電装置の一種である溶融炭酸塩型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、溶融炭酸塩型燃料電池としては、セパレータの腐食を抑制するために、炭酸リチウム35～70モル%および炭酸カリウム25～55モル%を含有する混合塩が電解質として用いられた燃料電池が提案されている（特公平7-54710号公報）。

【0003】しかしながら、前記燃料電池は、その運転開始時や降温中に、酸化剤電極側の金属部材に腐食が発生することがあり、その寿命が短くなるという欠点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、運転開始時または降温中に起きる酸化剤電極側の金属部材の腐食を抑制し、その長寿命化が図られた溶融炭酸塩型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に、電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる单セル、前記单セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記单セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が单セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60～75モル%を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩である溶融炭酸塩型燃料電池（以下、第1発明という）、第2に、電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電

極が設けられてなる単セル、前記単セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記単セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が単セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩であり、酸化剤電極側集電板がクロム含量が23重量%以上であるステンレス鋼である溶融炭酸塩型燃料電池（以下、第2発明という）、第3に、電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる単セル、前記単セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記単セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が単セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480～570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の酸素分圧が0.01atm以下である溶融炭酸塩型燃料電池（以下、第3発明という）、ならびに第4に、電解質マトリクスの上面および下面にそれぞれ燃料電極および酸化剤電極が設けられてなる単セル、前記単セルの燃料電極上に燃料電極側集電板が設けられ、前記単セルの酸化剤電極上に酸化剤電極側集電板が設けられ、電池の内外を分離するためのウェットシール部が単セルと各セパレータ板との間に設けられ、その側面にマニホールドシール部を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールドを有する溶融炭酸塩型燃料電池において、溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480～570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の炭酸ガス分圧が0.01atm以下である溶融炭酸塩型燃料電池（以下、第4発明という）に関する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の溶融炭酸塩型燃料電池の一実施態様を示す要部斜視図である。

【0007】図1において、電解質マトリクス1の上面および下面にそれぞれ燃料電極2および酸化剤電極3が設けられ、単セル4が構成されている。

## 【0008】単セル4の燃料電極2上に燃料電極側集電

板5が設けられている。

【0009】図1に示された燃料電極側集電板5は、燃料電極側穴あき板6および燃料電極側コルゲート板7で構成されている。しかしながら、本発明においては、燃料電極側集電板5は、燃料電極側穴あき板6のみで構成されていてもよく、また燃料電極側コルゲート板7のみで構成されていてもよい。

【0010】また、単セル4の酸化剤電極3上に酸化剤電極側集電板8が設けられている。

【0011】図1に示された酸化剤電極側集電板8は、酸化剤電極側穴あき板9および酸化剤電極側コルゲート板10で構成されている。しかしながら、本発明においては、酸化剤電極側集電板8は、酸化剤電極側穴あき板9のみで構成されていてもよく、また酸化剤電極側コルゲート板10のみで構成されていてもよい。

【0012】単セル4と各セパレータ板11との間に、電池の内外を分離するウェットシール部13が設けられている。また、側面には、網かけ部で示されるマニホールドシール部14を介して燃料と酸化剤を供給するためのマニホールド12a、12bが設けられている。

【0013】第1～4発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、基本的には、図1に示された構造を有するものである。

【0014】以下、第1～4発明の溶融炭酸塩型燃料電池について説明する。

【0015】第1発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60～75モル%を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩である。

【0016】前記運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材としては、たとえば酸化剤電極側集電板（酸化剤電極側穴あき板、酸化剤電極側コルゲート板）、セパレータ板などがあげられる。とくに酸化剤電極側集電板が、クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなるばあい、さらに酸化剤電極側集電板と酸化剤電極との間の接触抵抗が低くなる。

【0017】また、前記クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼の代表例としては、たとえばSUS316L、SUS304などがあげられる。

【0018】また、前記炭酸リチウム以外の炭酸塩には、炭酸ナトリウムが50モル%以上含有されるが、その他の炭酸塩として、たとえば炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどがあげられる。

【0019】第1発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、従来の溶融炭酸塩型燃料電池（電解質：炭酸リチウム62モル%および炭酸カリウム38モル%を含有する混合炭酸

塩)と比較して、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つが、クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質として炭酸リチウム60~75モル%を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩が用いられているので、酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材での腐食の発生を防止することができるという、高性能を有する。

【0020】第2発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩であり、酸化剤電極側集電板がクロム含量が23重量%以上であるステンレス鋼が用いられたものである。

【0021】前記炭酸リチウム以外の炭酸塩には、炭酸ナトリウムが50モル%以上含有されるが、その他の炭酸塩として、たとえば炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどがあげられる。

【0022】また、酸化剤電極側集電板に用いられるクロム含量が23重量%以上のステンレス鋼としては、たとえばSUS310S、SUS310、SUS446などがあげられる。

【0023】第2発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、従来の溶融炭酸塩型燃料電池と比較して、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有し、炭酸リチウム以外の炭酸塩の50モル%以上が炭酸ナトリウムである混合炭酸塩であり、酸化剤電極側集電板がクロム含量が23重量%以上であるステンレス鋼であることにより、酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材での腐食の発生を抑制することができる。

【0024】第3発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の酸素分圧が0.01atm以下のものである。

【0025】前記運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材としては、たとえば酸化剤電極側集電板(酸化剤電極側穴あき板、酸化剤電極側コルゲート板)、セパレータ板などがあげられる。

【0026】また、前記クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼としては、たとえばSUS316L、SUS304などがあげられる。

【0027】前記混合炭酸塩には、炭酸リチウムが60

モル%以下含有されるが、その他の炭酸塩としては、たとえば炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどがあげられる。

【0028】また、第3発明においては、電池温度480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の酸素分圧が0.01atm以下とされるのは、腐食の発生を抑制するためである。

【0029】第3発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、前記構成を有することにより、従来の溶融炭酸塩型燃料電池と対比して、酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材での腐食の発生を抑制することができる。

【0030】第4発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、溶融した電解質によって表面が漏れる部材の少なくとも1つがクロム含量が23重量%以下のステンレス鋼からなり、電解質マトリクスの電解質が炭酸リチウム60モル%以下を含有した混合炭酸塩からなり、電池温度480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の炭酸ガス分圧が0.01atm以下のものである。

【0031】前記溶融した電解質によって表面が漏れる部材としては、たとえば酸化剤電極側集電板(酸化剤電極側穴あき板、酸化剤電極側コルゲート板)、セパレータ板などがあげられる。

【0032】また、前記クロム含量が23重量%以下のステンレス鋼としては、たとえばSUS316L、SUS304などがあげられる。

【0033】前記混合炭酸塩には、炭酸リチウムが60モル%以下含有されるが、その他の炭酸塩としては、たとえば炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどがあげられる。

【0034】また、第4発明においては、電池温度480~570°Cで酸化剤電極が触れる雰囲気中の炭酸ガス分圧が0.01atm以下とされるのは、腐食の発生を抑制するためである。

【0035】第4発明の溶融炭酸塩型燃料電池は、前記構成を有することにより、従来の溶融炭酸塩型燃料電池と対比して、酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が漏れる部材での腐食の発生を抑制することができる。

【0036】

【実施例】つぎに、第1~4発明の溶融炭酸塩型燃料電池を実施例にとづいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0037】【実施例1~2】第1発明の溶融炭酸塩型燃料電池を図2にもとづいて説明する。

【0038】図2は、第1発明の溶融炭酸塩型燃料電池の一実施態様を示す概略説明図である。

【0039】図2において、酸化剤電極3の一方表面上に電解質マトリクス1が設けられ、他方表面上に酸化剤電極側穴あき板(SUS316L:クロム含量18~2

0重量%) 9、酸化剤電極側コルゲート板(SUS316L)10およびセパレータ板(SUS316L)11が設けられているものを用いた。

【0040】酸化剤電極側集電板(酸化剤電極側穴あき板9、酸化剤電極側コルゲート板10)およびセパレータ板11は、運転中に酸素を含む雰囲気に曝され、溶融した電解質により表面が漏れた。電解質マトリクス1の電解質として、炭酸リチウム60モル%および炭酸ナトリウム40モル%からなる混合炭酸塩(実施例1)または炭酸リチウム70モル%および炭酸ナトリウム30モル%からなる混合炭酸塩(実施例2)を用いた。

【0041】この燃料電池では、電解質の融解開始温度(496°C)以上の温度で酸化剤電極側に空気70モル%と炭酸ガス30モル%とからなる混合ガスを流しながら、20°C/時の昇温速度で燃料電池を650°Cにまで昇温し、運転したが、カソード側部材には異常な腐食が発生しなかった。

【0042】また、燃料電池の内部抵抗も従来品(電解質:炭酸リチウム62モル%および炭酸カリウム38モル%を含有する混合炭酸塩)を示す比較例1の燃料電池よりも30%程度低かった。比較例1の燃料電池には、初期の段階では、異常腐食が起きていないが、運転中にニッケルの析出による短絡が起き、長期間の運転が不可能となった。しかも、電池性能の劣化率(電圧の低下)も14~15mV/1000時間と実用上充分ではなかった。

【0043】そこで、近年、酸化剤雰囲気において酸化ニッケルの溶解度が小さい炭酸リチウムと炭酸ナトリウムの混合炭酸塩を電解質として用いることが試みられるようになっている。

【0044】表1に示すように、比較例2では、炭酸リチウム53モル%および炭酸ナトリウム47モル%からなる混合炭酸塩を電解質として比較例1と同じ燃料電池に用いたため、酸化剤電極側穴あき板に重大な腐食が発生し、運転不能となる事態が発生した。

【0045】しかしながら、実施例1~2の燃料電池から明らかのように、炭酸リチウムの含量を60モル%以上に増加させれば、異常な腐食を防止することができることがわかった。

【0046】また、炭酸リチウムの含量を高めるほど、異常な腐食の発生を防止することができることが確認することができたが、炭酸リチウムの含量が75モル%以上となると、650°Cにおける燃料電池およびスタック運転時に未溶解の炭酸リチウムが存在した。したがって、このような高含量で炭酸リチウムを含有する混合炭酸塩を電解質として用いることが困難である。

【0047】電解質として、炭酸ナトリウムのかわりに炭酸カリウムを用いたばあいも検討したが、炭酸リチウムの含有量が同じであれば、腐食に対する影響はそれほど変わらないことがわかった。

【0048】また、比較例3~4として、酸化剤と直接接触する酸化剤電極側集電板である酸化剤電極側穴あき板にクロムを約25重量%含有するSUS310Sを用いたところ、有害な腐食が発生しなかった。しかしながら、ナトリウムクロメートが酸化剤電極側集電板の表面に生成し、電解質の消耗がSUS316Lを用いたばかりよりも大きいため、電池性能の劣化率が大きくなることがわかった。

【0049】また、酸化剤電極側穴あき板に用いられたステンレス鋼中のクロムの含量が13重量%よりも小さいばあい、運転中に酸化剤電極側穴あき板の腐食速度が大きくなるので、実用に適さないことがわかった。

【0050】なお、腐食状況、初期特性、劣化の程度は、以下の方法にしたがって調べた。

【0051】酸化剤電極側に空気70モル%(酸素分圧0.15atm)および炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)からなる混合ガスを流量50cm<sup>3</sup>/分で流しながら昇温速度40°C/時で650°Cまで昇温させたのち、同一組成の混合ガスを酸化剤電極に流し、また燃料電極には、空気72モル%、水素ガス18モル%および水蒸気10モル%からなる混合ガスを流量50cm<sup>3</sup>/分で流し、燃料電池の発電試験を行なった。その結果、電流密度は150mA/cm<sup>2</sup>、燃料利用率は40%、酸素利用率は40%であった。

【0052】また、発電時の電圧が650mVを下回るまで燃料電池の運転を行なったのち、酸化剤電極に流した混合ガスをチッソガスに変更し、室温まで冷却した。つぎにこの燃料電池を分解し、酸化剤電極側の部材を観察し、以下の評価基準にもとづいて評価した。

【0053】(イ) 腐食状況の評価基準

○: カソード集電板の全面に黒色の緻密な被膜が生成。  
△: ほぼカソード集電板の全面が黒色の被膜で覆われているが、一部に被膜の剥離がみられる。  
×: カソード集電板が赤色の多孔質の被膜で覆われている。

【0054】(ロ) 初期特性の評価基準

○: 初期電圧が830mV以上。  
△: 初期電圧が790mV以上、830mV未満。  
×: 初期電圧が790mV未満。

【0055】(ハ) 劣化の程度

○: 1000時間あたりの電圧の低下が10mV未満。  
△: 1000時間あたりの電圧の低下が10mV以上、20mV未満。

×: 1000時間あたりの電圧の低下が20mV以上。

【0056】[実施例3] 以下に第2発明の実施例を示す。

【0057】電解質として炭酸リチウムと炭酸カリウムとのモル比が5:47である混合炭酸塩を用い、酸化剤電極側に空気70モル%(酸素分圧0.15atm)および炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)の

混合ガスを流しながら、室温から昇温速度40°C/時で650°Cまで昇温すると、酸化剤電極側集電板(SUS316L:クロム含量18~20重量%)上に異常な腐食が生じた(比較例2)。

【0058】これに対して、電解質として炭酸リチウムと炭酸カリウムとのモル比が53:47である混合炭酸塩を用い、また酸化剤電極側穴あき集電板(SUS310S:クロム含量25重量%)を用いた燃料電池の酸化剤電極側に空気70モル%(酸素分圧0.15atm)と炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)からなる混合ガスを流しながら、650°Cにまで昇温し、異常な腐食が起きるかどうかを調べた(実施例3)。その結果、異常な腐食が抑制されることが確認された。

【0059】前記異常な腐食は、酸化剤電極側集電板の表面上の電解質量が多いほど加速される傾向が認められたため、電極に直接接触している酸化剤電極側集電板にクロム含量が高い材料を用いることが効果的であることがわかる。

【0060】表1中の比較例3~4は、電解質に含まれた炭酸リチウムの含量を60モル%または70モル%に上昇させたばあいである。いずれのばあいにも、異常な腐食が生じず、また電池性能の劣化率は、炭酸リチウムの含量が大きくなるほど小さくなる傾向があることが認められた。

【0061】しかしながら、炭酸リチウムの含量が75モル%以上になると、650°Cにおける燃料電池およびスタック運転時には、未溶解の炭酸リチウムが存在した。したがって、このような高含量で炭酸リチウムを含有する混合炭酸塩を電解質として用いることが困難である。

【0062】【実施例4~5】以下に第3発明の実施例を表2に示す。

【0063】比較例2では、酸化剤電極側に空気70モル%(酸素分圧0.15atm)および炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)の混合ガスを流しながら、室温から昇温速度40°C/時で650°Cにまで昇温したために異常な腐食が生じた。

【0064】そこで、炭酸リチウムと炭酸ナトリウムとのモル比が53:47である電解質をSUS316Lに塗布し、空気70モル%(酸素分圧0.15atm)および炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)の混合ガス雰囲気中で、この異常な腐食が起きる温度範囲を熱重量測定によって調べた。その結果、異常腐食は、電解質の融解開始温度(496°C)から発生し、570°C以上の温度では発生しなくなることがわかった。

【0065】したがって、実施例4では、電解質の融点以下の450°Cから570°Cまでの酸化剤電極に供給するガス中の酸素を遮断し、炭酸ガス10モル%(ガス分圧0.1atm)とチッソガス90モル%との混合ガス(酸素分圧0atm)を送り込み、570°Cよりも高い

温度でふたたび空気70モル%(酸素分圧0.15atm)および炭酸ガス30モル%(ガス分圧0.3atm)からなる混合ガスを吹き込んで燃料電池を650°Cにまで昇温させた。その際の昇温速度は、比較例1と同様に40°C/時とした。そののち、腐食状況を観察した。その結果、異常腐食は、発生しなかった。

【0066】実施例3では、酸化剤電極側穴あき板にクロム含量が25重量%のSUS310Sを用いれば、腐食が抑制されることが示されたが、クロム含量が18~20重量%のステンレス鋼を用いても、昇温または降温中のガス雰囲気を調整することによって酸素を含む雰囲気に曝され、かつ溶融した電解質によって表面が濡れる部材の腐食を抑制することができることがわかった。

【0067】さらに、実施例4と同じ条件でSUS316Lを酸化剤電極側穴あき板に用いて燃料電池を運転したところ、電池性能の劣化率は7~8mV/1000時間であり、SUS310Sを用いたばあい(実施例3、11~13mV/1000時間)よりも小さくなることがわかった。

【0068】実施例4では、酸素を完全に遮断したが、酸素分圧が低いほど異常な腐食の発生を遅らせることができ、表2中の実施例5に示されるように、酸素分圧が0.01atmとなる空気5モル%を含む混合ガス雰囲気中であれば、昇温速度の違いによっては融点以上から570°Cまでの間の異常な腐食を実用上問題のない範囲におさえることができることがわかった。

【0069】しかしながら、比較例5に示されるように、酸素分圧が0.02atmとなる空気10モル%を含む混合ガス雰囲気中では、異常な腐食が発生することがわかった。

【0070】【実施例6~7】以下に第4発明の実施例を表2に示す。

【0071】実施例4~5では、昇温過程で酸素分圧を0.01atm以下にすれば、クロム含量が18~20重量%のSUS316Lにあっても、異常な腐食の発生を抑制することができた。

【0072】これと同様に、表2中の実施例6に示されるように、昇温中において異常な腐食が発生する温度領域である480°Cから570°Cまでのあいだに炭酸ガスを遮断しても異常腐食を抑制することができることがわかった。

【0073】実施例7では、ガス分圧が0.01atmである炭酸ガスを1モル%含む混合ガス雰囲気中であっても、異常な腐食の発生の抑制に効果があることがわかった。しかしながら、比較例6に示されるように、ガス分圧が0.05atmである炭酸ガス5モル%を含む混合ガス雰囲気中で昇温すると異常な腐食が発生することがわかった。

【0074】

【表1】

表 1

実施例番号	材 质	電解質 (炭酸塩) (モル比)	腐食状況	初期特性	劣化の程度
1	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS316L SUS316L SUS316L	Li/Na = 60/40	△ ○ ○	△ ○
2	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS316L SUS316L SUS316L	Li/Na = 70/30	○ ○ ○	○ ○
3	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS310S SUS316L SUS316L	Li/Na = 53/47	○ △ ○	○ △
比較例 1	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS316L SUS316L SUS316L	Li/K = 62/38	○ ○ ○	△ 短絡 発生
比較例 2	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS316L SUS316L SUS316L	Li/Na = 53/47	× △ ○	× 評価 不能
比較例 3	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS310S SUS316L SUS316L	Li/Na = 60/40	○ ○ ○	○ △
比較例 4	酸化剤電極側穴あき板 酸化剤電極側コルゲート板 セパレータ板の酸化剤側	SUS310S SUS316L SUS316L	Li/Na = 70/30	○ ○ ○	○ △

【0075】

【表2】

表 2

実施例番号	混合ガスのガス組成 (モル%)			腐食状況
	空 気 (酸素分圧 (atm))	炭酸ガス (ガス分圧 (atm))	チッ素ガス (ガス分圧 (atm))	
4	0 (0)	10 (0.1)	90 (0.9)	○
5	5 (0.01)	30 (0.3)	65 (0.65)	○
6	70 (0.15)	0 (0)	30 (0.3)	○
7	70 (0.15)	1 (0.01)	29 (0.29)	○
比較例 1	70 (0.15)	30 (0.3)	0 (0)	×
比較例 5	10 (0.02)	30 (0.3)	60 (0.6)	×
比較例 6	70 (0.15)	5 (0.05)	25 (0.25)	×

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、第1発明によれば、酸化剤電極側集電板の異常な腐食を抑制することができる。

【0077】第2発明によれば、酸化剤電極側集電板上に異常な腐食を発生させずに、電池性能の劣化率10mV/1000時間未満で安定に運転することができる。

【0078】第3発明によれば、酸化剤電極側集電板上に異常な腐食を発生させずに燃料電池を安定に運転することができる。

【0079】第4発明によれば、酸化剤電極側集電板上に異常な腐食を発生させずに燃料電池を安定に運転する

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の溶融炭酸塩型燃料電池の一実施態様を示す要部斜視図である。

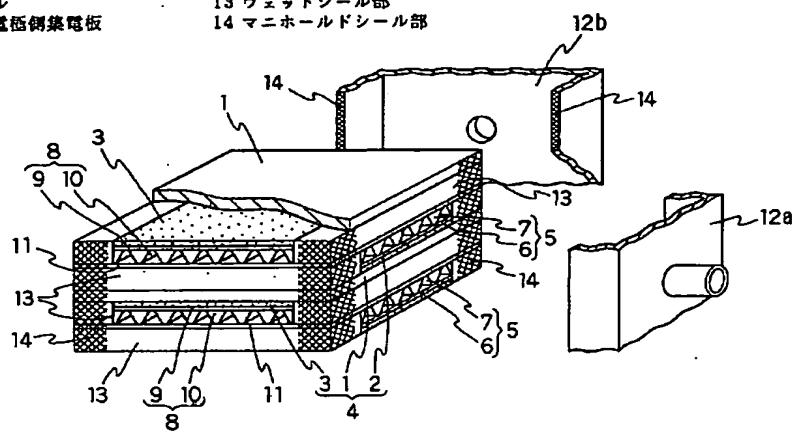
【図2】 本発明の実施例1～2における溶融炭酸塩型燃料電池の一実施態様を示す概略説明図である。

【符号の説明】

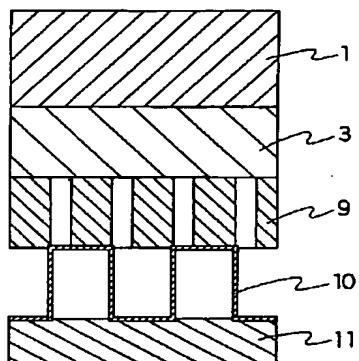
1 電解質マトリクス、2 燃料電極、3 酸化剤電極、4 単セル、5 燃料電極側集電板、8 酸化剤電極側集電板、11 セパレータ板、12a、12b マニホールド、13 ウェットシール部、14 マニホールドシール部。

【图1】

1 電解質マトリクス	8 硫化剤電極側集電板
2 燃料電池	11 セパレータ板
3 硫化剤電極	12a, 12b マニホールド
4 垒セル	13 ウェットシール部
5 燃料電極側集電板	14 マニホールドシール部



〔図2〕



- 1 電解質マトリクス
- 3 酸化剤電極
- 11 セパレータ板